

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-282104

(43)Date of publication of application : 14.11.1989

(51)Int.CI.

C01B 13/11

(21)Application number : 63-111299

(71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1988

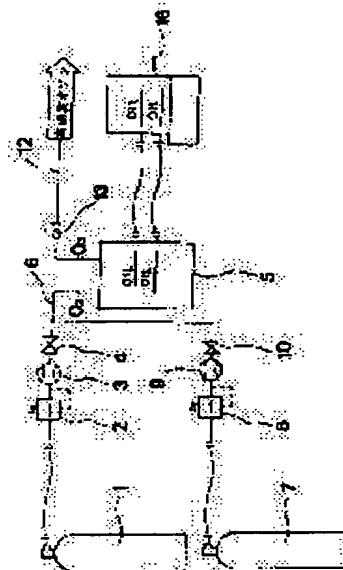
(72)Inventor : YOKOMI TETSUSUKE  
KOBAYASHI JIRO  
NAKATSUKA TAKESHI

## (54) CONCENTRATED OZONE GENERATOR

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a decrease in the ozone concn. with time by incorporating a specified amt. of the high-purity gas other than high-purity oxygen into high-purity oxygen in the silent discharge-type concd. ozone generator using high-purity oxygen as the oxygen source.

CONSTITUTION: A cylinder 1 as the high-purity oxygen source is connected to the silent discharge-type ozone generator 5 through a pressure reducing valve 2, a flowmeter 3, a flow control valve 4, etc. A cylinder 7 as the source for supplying the high-purity gas (e.g., N<sub>2</sub> and Ar) other than high-purity oxygen is also connected through a pressure reducing valve 8, a flowmeter 9, a flow control valve 10, etc. The high-purity gas other than high-purity oxygen is mixed by 1W10vol.% into the high-purity oxygen, and the mixture is supplied to the ozone generator 5 to generate concd. ozone. A decrease in the ozone concn. with time can be prevented by this method, and the obtained concd. ozone can be appropriately used for the removal of a photoresist in the production of a semiconductor, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-21010

(24) (44)公告日 平成6年(1994)3月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 01 B 13/11

識別記号 庁内整理番号  
L 9152-4G

F I

技術表示箇所

請求項の数 1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願昭63-111299  
(22)出願日 昭和63年(1988)5月6日  
(65)公開番号 特開平1-282104  
(43)公開日 平成1年(1989)11月14日

(71)出願人 99999999  
住友精密工業株式会社  
兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地  
(72)発明者 横見 哲介  
兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地 住  
友精密工業株式会社内  
(72)発明者 小林 次郎  
兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地 住  
友精密工業株式会社内  
(72)発明者 中塚 豪  
兵庫県尼崎市西長洲本通2丁目6番地 住  
友精密工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 生形 元重 (外1名)

審査官 石井 良夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化なく発生させる方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】無声放電式のオゾン発生器に、酸素源として純度99.995%以上の酸素を酸素供給管に接続する一方、該酸素供給管に酸素以外の純度99.99%以上の窒素またはヘリウムまたはアルゴンまたは二酸化炭素のガス源を混合機構を介して接続し、前記酸素に対する酸素以外の前記ガスの含有量を1.0~10.0v%1%として供給することを特徴とする高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化なく発生させる方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は高純度酸素を原料として放電により高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化なく持続的に発生させるオゾン発生方法に関する。

【従来の技術】

2

近年、オゾンがそのクリーンさ、強力な酸化作用、反応の速さ等の特質を生かし、殺菌、浄化だけでなく、半導体製造工程のフォトレジスト除去等に利用範囲を広げている。

半導体の製造においては、シリコンウェハー上にミクロン単位で配線パターンを形成するのにフォトエッチングと呼ばれる加工が多く採用されている。通常この加工は30回程度繰り返され、その度にフォトレジスト(感光樹脂)を取り除くアッシング(灰化)を必要とするので、アッシング装置が不可欠となる。

アッシング装置としては従来、プラズマによる装置が使用されていた。これは、真空中に酸素ガスを導入してプラズマ放電を発生させ、これで物理的にフォトレジストを除去するものであるが、集積度がますにつれ、プラズマ照射によるウェハー表面の損傷とか高温状態での重金

属汚染といったことが問題になり始めた。そこで、最近になってオゾンによるアッシング装置が注目を集め始めた。

オゾンによるアッシング装置は、オゾン発生装置で発生させた高濃度オゾンをウエハー表面に接触させ、フォトレジストを化学的に $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ 等の気体に変化させて除去するものであり、ウエハー表面を損傷させる危険性も高温状態での重金属汚染を発生させる危険性もなく、アッシングに対して極めて優れた適性を示す。一方、工業的にオゾンを大量に発生させることが可能なオゾン発生装置としては、一対の電極の間に誘電体を挟み、その電極間に交流の高電圧を印加してできる放電空間に酸素を通すことによってオゾン発生させる無声放電式の装置が一般的である。

無声放電式のオゾン発生装置をアッシング装置に用いる場合は、オゾン発生装置で高濃度オゾンを発生させることが重要となる。フォトレジストの除去速度は、オゾン濃度と反応時の温度に左右され、ダメージの多い高温を避けるためには、出来るだけ高濃度のオゾンが必要とされるのである。

無声放電式のオゾン発生装置において、高濃度オゾンを発生させる場合、一般には原料として液化酸素が用いられる。しかし、液化酸素ではオゾンガス中に金属ダストや金属イオン等が存在し、オゾン処理時にこれらがシリコンウエハーの表面に付着し、ウエハー表面から内部に浸透して結晶構造や電気特性を変化させ、ウエハーの品質低下の原因となるので、アッシング装置においては液化酸素よりも更に純度の高い99.995%以上のいわゆる高純度酸素を原料として用いることが必要になる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、無声放電式のオゾン発生装置に原料として上記高純度酸素を供給した場合、オゾン濃度が時間の経過とともに低下し、高純度オゾン発生装置としての機能を果たし得なくなることが判明した。

本発明は、無声放電式のオゾン発生装置で高純度酸素を使用したときに問題となるオゾン濃度の経時低下現象を防止する高純度オゾン発生装置およびこれを使用した高純度オゾン発生方法を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の高純度、高濃度オゾンの発生方法は、無声放電式のオゾン発生器に、酸素源として純度99.995%以上の酸素を酸素供給管に接続する一方、該酸素供給管に酸素以外の純度99.99%以上の窒素またはヘリウムまたはアルゴンまたは二酸化炭素のガス源を混合機構を介して接続し、前記酸素に対する酸素以外の前記ガスの含有量を1.0~10.0%として供給することによりオゾン濃度の経時変化のほとんどない高純度、高濃度オゾンの発生方法を提供するものである。

#### 〔作用〕

無声放電式のオゾン発生装置で高純度酸素を使用したと

きに問題となるオゾン濃度の経時低下現象については、原因が不明である。しかし、液化酸素を原料として使用するときには生じなかった現象であるから、原料の相違によるものであることは推察される。本発明者らは、この観点から、上記低下現象の防止策を検討した結果、高純度酸素に高純度酸素以外の高純度ガスを含有率で1.0~10.0%を含ませることが有効なことを知見した。

10 本発明方法においては、高純度酸素以外の高純度ガスを含有率で1.0~10.0%を含ませたガスがオゾン発生器に供給され、高純度酸素を使用したときに問題となるオゾン濃度の経時低下現象が防止できる。

高純度酸素とは、前述したとおり純度99.995%以上の酸素ガスのことである。

高純度酸素以外の高純度ガスとしては、Ar, N<sub>2</sub>, Heの不活性ガスの他、CO<sub>2</sub>でもよい。しかし、上記いずれのガスも不純物を含むものはアッシング装置にあってはシリコンウエハーの品質を低下させるので、高純度酸素と同じレベルの純度を必要とする。

20 高純度酸素に高純度酸素以外の高純度ガスを含有させたことによってオゾン濃度の経時低下現象が防止される理由は定かでない。しかし、この含有率が1.0%未満ではオゾン濃度の経時低下現象は十分に抑止されず、逆に10.0%超ではオゾン濃度の全体的レベルが増加せず、多量のガス含有を行うことによる経済性悪化が問題になることが実験的に確かめられている。

#### 〔実施例〕

以下、図面を参照して本発明の実施例の説明を行う。

第1図および第2図は本発明の方法を実施した装置の一例についてその構造を示すフロー図、第3図は第1図および第2図装置に備わる放電セルの構造を示す分解図である。

第1図によると、高濃度酸素源であるボンベ1が減圧弁2、流量計3および流量制御弁4を介してオゾン発生器5に酸素供給管6にて接続されている。一方、高純度酸素以外の高純度ガス供給源であるボンベ7が、減圧弁8、流量計9および流量制御弁10を介して上記酸素供給管6の流量制御弁4下流に接続されている。二つの流量制御弁4, 10は混合機構を構成しているが、これに代えて第2図に示すように独立した混合器11を接続部に介設してもよい。12は高濃度オゾン導出管、13はこの管12に設けたバルブを示している。

オゾン発生器5に備わる放電セルは、第3図に示すように、誘電体としてセラミックスをコーティングした2枚の板状の電極板14, 14を所定の間隔をあけて対向配置し、更にこれを1対の冷却器15, 15でサンドイッチ状に挟みつけた構造である。

電極板14, 14の間で放電を生じさせながら、この間に原料酸素供給管6より原料酸素を供給すると、供給酸素がオゾン化して導出管12により高濃度オゾンが取り

出されるとともに、冷却器15, 15に供給される絶縁油にて放電板14, 14が冷却され、オゾン濃度の向上を図る。冷却器15, 15に供給される絶縁油は、第1図に示されるように、熱交換器16との間を循環し、ここで冷却水にて除熱される。

第4図はオゾンによるアッシング装置の構造を例示した断面図である。

車輪20, 20間に張設したベルト21の駆動により、半導体基板22がレジスト層23を上面にして軌道24上を移動する。この移動路の上方にオゾン室25が吹出口を下にして配置されている。軌道24内にはオゾン室25に対向する形で、加熱用抵抗線26が埋設されている。

オゾン室25は高濃度オゾンの導入管27を備え、これにオゾン発生装置の高濃度オゾン導出管（第1図および第2図に12で示す）が接続される一方、冷却ジャケット28を備え、更に周囲を不活性ガス（N<sub>2</sub>ガス）でシールドするためのガスバージ部29を付設し、オゾン室25とガスバージ部29との間にガス出口30が形成される構造となっている。

軌道24上をレジスト層23を上面にして移動する半導体基板22は、オゾン室25の下方を通過する過程でオゾン室25から吹出される高濃度オゾンによりレジスト層23が除去される。

次に、本発明の方法の実施例を従来例、比較例と対比させて説明する。

第1図に示す装置において、オゾン発生器5に通電および冷却を行いながら、酸素供給管6にて液化酸素による酸素ガス、99.995%以上の高純度酸素ガスを供給した。また、高純度酸素ガスに高純度（99.99%）のAr, N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>を含有比1.5vol%でそれぞれ含ませた4種類の混合ガスを供給した。液化酸素はJISK1101に規定されるものである。液化酸素および99.995%と称されて市販されている高純度酸素の組成分析結果を第1表に示す。またオゾン発生器の仕様および運転条件は第2表に示すとおりである。

第1表（体積比）

	JISK1101液化酸素	99.995%高純度酸素
O <sub>2</sub>	99.740%	99.998%
Ar	255×10 <sup>4</sup> ppb	360 ppb
N <sub>2</sub>	487×10 <sup>2</sup> ppb	151×10 <sup>2</sup> ppb
CO	37.4 ppb	33.4 ppb
CO <sub>2</sub>	589 ppb	135 ppb
H <sub>2</sub>	7.91 ppb	9.04 ppb
H <sub>2</sub> O	812 ppb	524 ppb

	JISK1101液化酸素	99.995%高純度酸素
THC(*)	461×10 <sup>4</sup> ppb	14.6 ppb

(\*)：トータル・ハイドロ・カーボン

第2表

電極	高圧側	誘電体被覆金属
	低圧側	誘電体被覆金属
	冷却法	両極油冷15°C
放電電圧	3kV	
放電周波数	1200Hz	
放電間隙	0.8mm	
放電電力密度	0.7W/cm <sup>2</sup>	
電源	トランジスタインバータ	
発生量制御法	放電電流値制御	
原料酸素流量	10Nl/min	

各ガスについて導出管12より流出する高濃度オゾンのオゾン濃度を運転開始直後、0.5時間後、1時間後、2時間後に測定した結果を第3表および第5図に示す。

第3表

	オゾン濃度(vol%)			
	運転直後	0.5時間後	1時間後	2時間後
液化酸素	143.2	143.3	143.0	143.1
高純度酸素	143.5	80.3	74.5	74.6
高純度酸素+1.5vol%Ar	141.6	141.3	141.5	141.7
高純度酸素+1.5vol%N <sub>2</sub>	155.1	155.2	155.1	155.3
高純度酸素+1.5vol%He	105.9	106.2	106.0	106.0
高純度酸素+1.5vol%CO <sub>2</sub>	137.8	137.5	137.7	137.8

40 液化酸素を原料とする場合は運転開始後2時間を経過してもオゾン濃度の低下は見られないが、高純度酸素のみを使用した場合は運転開始直後に所望の濃度が確保されるだけで運転時間の経過とともに濃度が低下し、2時間後には約1/2の濃度まで低下する。

しかるに、高純度酸素に高純度酸素以外の高純度ガスを1.5vol%含ませたものについては、この時間の経過による濃度低下がなく、液化酸素を原料とする場合と同様の濃度安定性が確保される。

また、高純度酸素に高純度酸素以外の高純度ガスとしてAr, N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>を種々の濃度で含有させたと

7

きのオゾン濃度（運転開始直後）と含有率との関係を第6図に示す。

いずれのガスを含有させた場合も高純度酸素のみの場合（含有率0 v o 1%）と比較してオゾン濃度が上昇する。しかし、十分な上昇効果が得られるのは10 v o 1%までで、10 v o 1%を超えると上昇効果は飽和し、経済性を悪化させる。N<sub>2</sub>, A<sub>r</sub>, C<sub>O</sub><sub>2</sub>についても

1. 0 ~ 2. 0 v o 1の範囲で最大のオゾン濃度が得られるので、この範囲で含有させるのが望ましい。

#### 【発明の効果】

本発明の方法によれば、不純物の極めて少ない高純度酸素を使用したときに問題となるオゾン濃度の経時的な低下現象を高純度酸素以外のガス含有により防ぐ。更に、ガス含有率の制限により、ガス含有によるオゾン濃度の全体的な低下現象も一切なく、むしろ十分な濃度上昇効果が得られる。また、含有ガスとして高純度のものを使

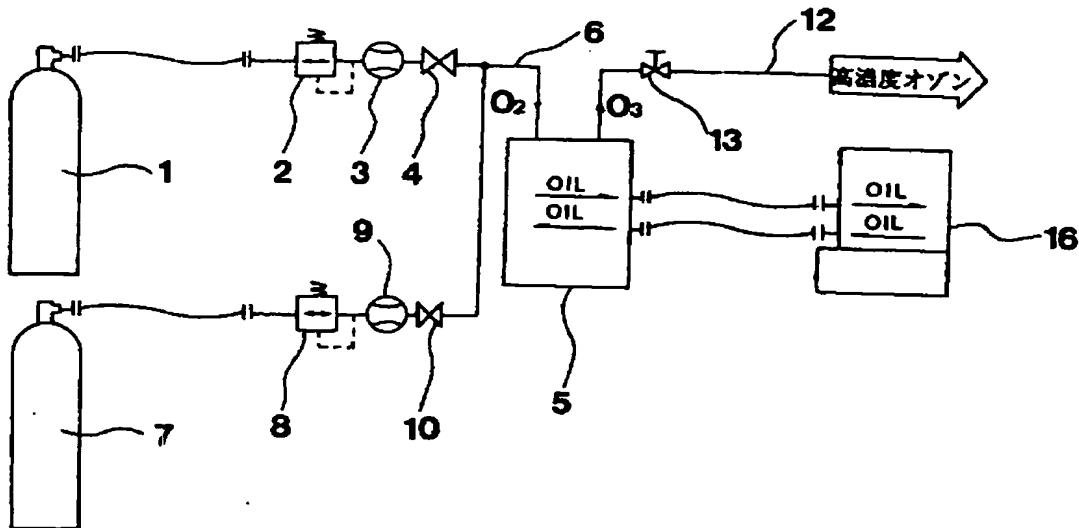
用するので、金属ダストや金属イオン等の不純物が高濃度オゾンに新たに含まれることもない。したがって、例えばアッシング装置に使用してシリコンウエハーの表面保護を図り、結晶構造や電気特性の面で品質を低下させることがなく、長時間の安定運転をも保証し、半導体の製造能率向上、品質向上に大きな効果が得られるものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

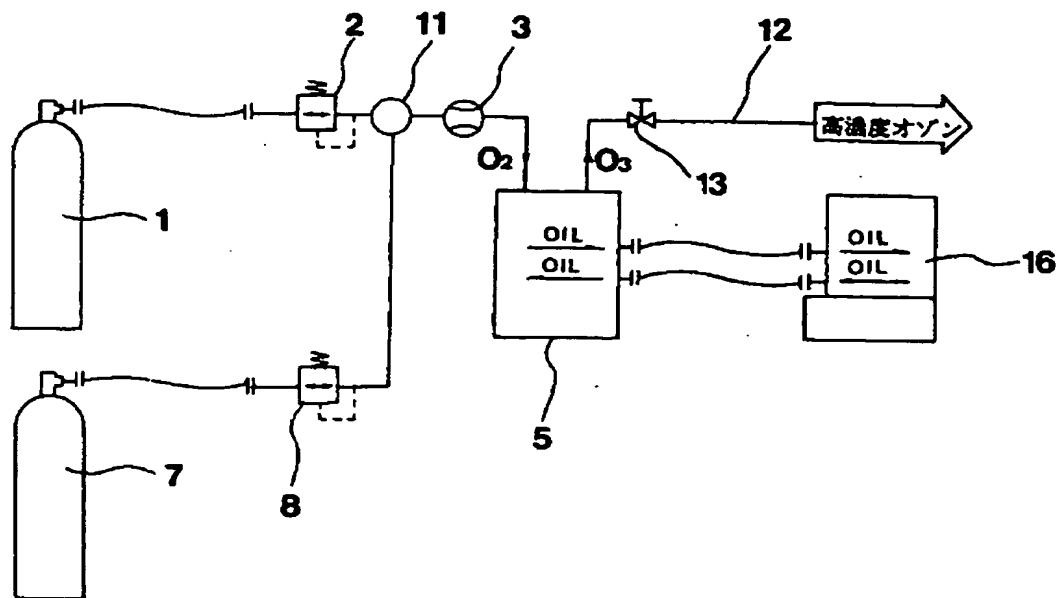
第1図および第2図は本発明の方法を実施する装置についての実施例を示すフロー図、第3図は放電セルの詳細な構造を示す分解図、第4図はオゾンによるアッシング装置の構造例を示す断面図、第5図および第6図は原料ガスの相違がオゾン濃度に与える影響を示すグラフである。

図中、1：高純度酸素源、5：オゾン発生器、6：酸素供給管、7：高純度酸素以外の高純度ガス源。

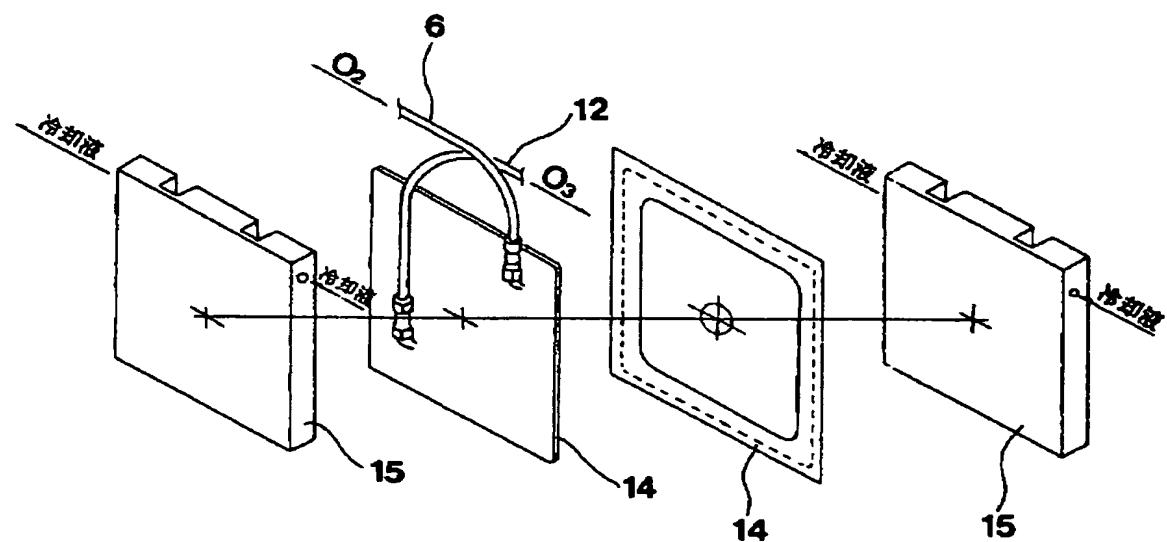
【第1図】



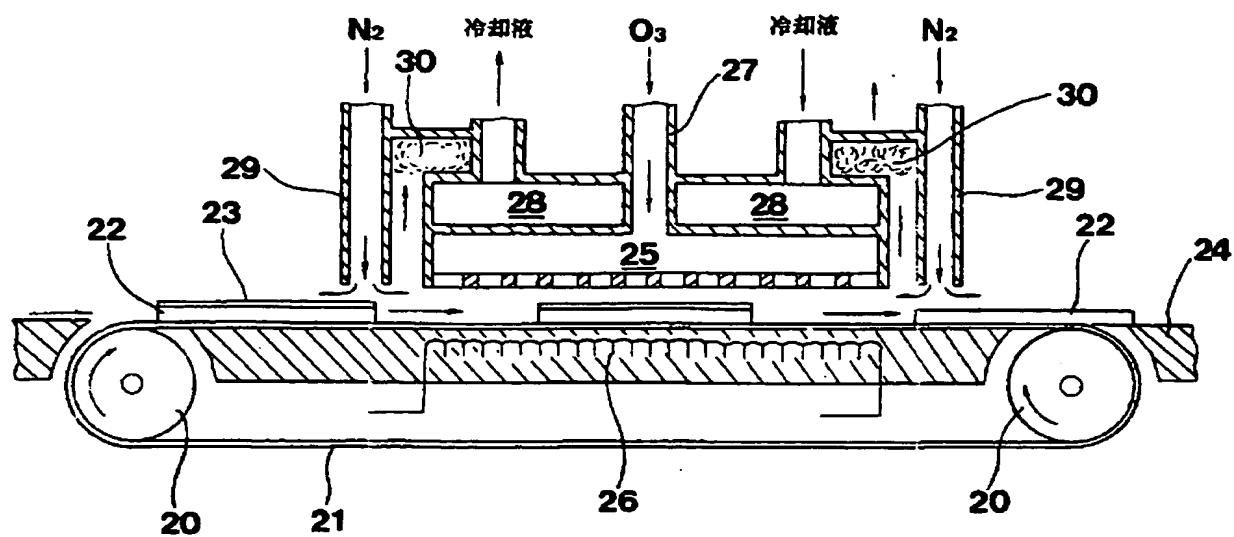
【第2図】



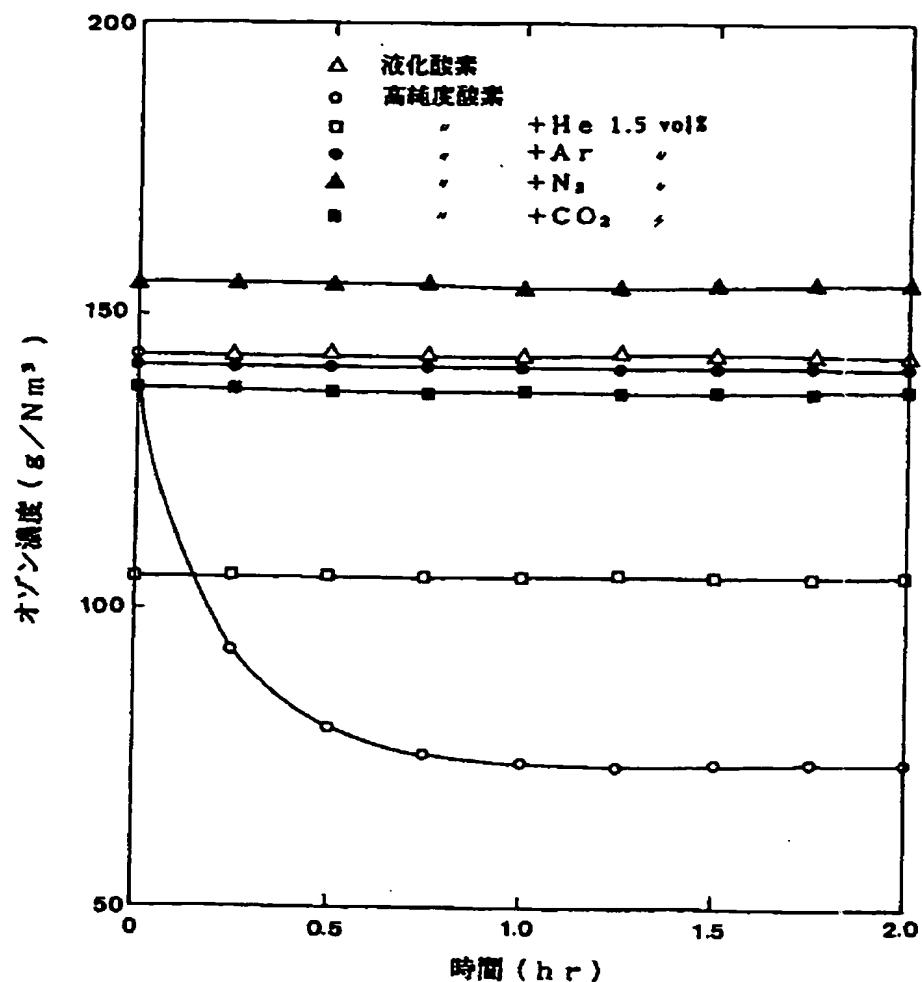
【第3図】



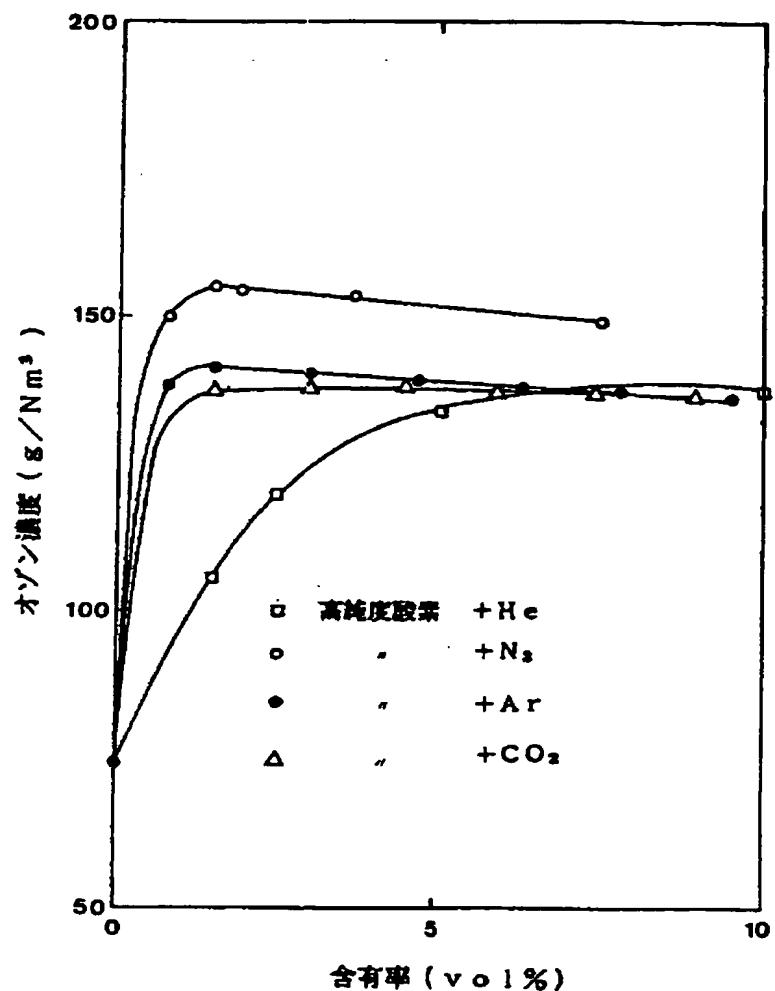
【第4図】



【第5図】



【第6図】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭55-3385 (J P, A)  
 実開 昭51-161449 (J P, U)  
 特公 昭35-2262 (J P, B 2)